

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10055819 A**(43) Date of publication of application: **24 . 02 . 98**(51) Int. Cl **H01M 10/40**(21) Application number: **08210080**(22) Date of filing: **08 . 08 . 96**(71) Applicant: **KAO CORP**(72) Inventor: **SUZUKI ATSUSHI  
ISSHIKI NOBUYUKI  
YANO SHINJI****(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE FOR  
SECONDARY BATTERY****(57) Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the high electrical conductivity without lowering flame-resistance by including the specified cyclic ester phosphate and the specified chained ester phosphate at the specified ratio.

**SOLUTION:** Nonaqueous electrolyte for secondary battery is obtained by dissolving  $\text{LiPF}_6$  at 1mol/l in the mixture solvent of ethylenemethylphosphate/ trimethylphosphate (weight ratio 90/10-10/90). A manila paper at 0.04mm of

thickness is cut to a strip at 15mm of width and 320mm of length, and this strip of manila paper is dipped in the electrolyte for a minute. Thereafter, it is vertically suspended for three minutes so as to eliminate the excessive electrolyte. This strip of manila paper is fixed to a sample holding base having support needles provided with a space at 25mm, and setting one end thereof alight with a lighter, and measuring the burning length. An impedance meter is used so as to measure the electrical conductivity at 100kHz.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-55819

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|---------------|--------|
| H 0 1 M 10/40             |      |        | H 0 1 M 10/40 | A      |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-210080

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月8日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 鈴木 淳

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社  
社研究所内

(72) 発明者 一色 信之

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社  
社研究所内

(72) 発明者 矢野 真可

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社  
社研究所内

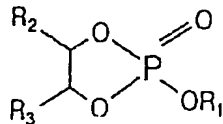
(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

(54) 【発明の名称】 二次電池用非水電解液

(57) 【要約】

【課題】 難燃性を低下させず、高い電気伝導度を得ることができる電解液混合物を提供すること。

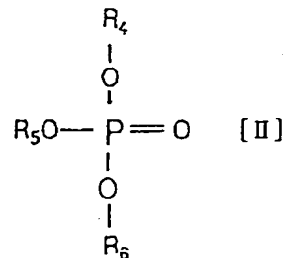
【解決手段】 一般式[I]で表される環状リン酸エステ



[I]

ルおよび一般式[II]で表わされる鎖状リン酸エステルとを重量比90/10~10/90で含有することを特徴とする非水電解液にある。

【数1】

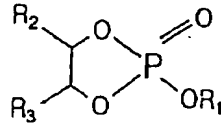


を示す。またR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は、それぞれ同一または異なって炭素数1~4のアルキル基を示す。]

[式中のR<sub>1</sub>は炭素数1~4のアルキル基を示し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はそれぞれ同一または異なって水素またはメチル基

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式[I]で表される環状リン酸エステルおよび一般式[II]で表される鎖状リン酸エステルと



【式中のR<sub>1</sub>は炭素数1~4のアルキル基を示し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はそれぞれ同一または異なって水素またはメチル基を示す。またR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は、それぞれ同一または異なって炭素数1~4のアルキル基を示す。】

【請求項2】 一般式[I]で表される環状リン酸エステルおよび一般式[II]で表される鎖状リン酸エステルとを重量比75/25~25/75で含有する請求項1記載の二次電池用非水電解液。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

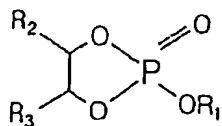
【発明の属する技術分野】本発明は新規な二次電池用非水電解液に関する。

【0002】

【従来の技術】非水電解液を用いる二次電池の代表例として挙げられるリチウム二次電池は、高電圧・高エネルギー密度を有しているため、広く民生用電子機器の電源に利用されており、またさかんに研究が行われている。その非水電解液としては、一般に高誘電率溶媒である炭酸エチレン、炭酸プロピレン等に低粘度溶媒であるジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等を混合した溶媒に、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>等の電解質を混合したものが用いられている。

【0003】

【発明が解決すべき課題】しかしながら、上記電解液では安全性の面において必ずしも満足のいく高い引火点を



【I】

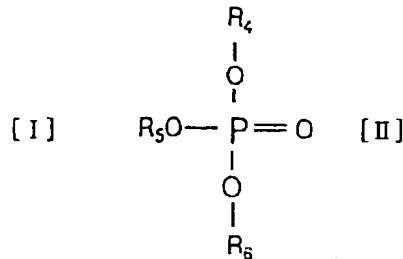
【式中のR<sub>1</sub>は炭素数1~4のアルキル基を示し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はそれぞれ同一または異なって水素またはメチル基を示す。またR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は、それぞれ同一または異なって炭素数1~4のアルキル基を示す。】

【0005】

【発明の作用効果】本発明によれば、環状構造のため高誘電率を有する環状リン酸エステルは、単独では粘度が高いため高い電気伝導度は望めないが、これに鎖状リン

を重量比90/10~10/90で含有することを特徴とする二次電池用非水電解液。

【数1】



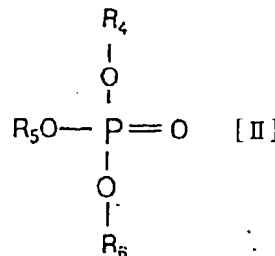
【II】

有するものではなく、難燃性溶媒とは言い難い。このため、難燃性物として知られるリン酸エステルとしてリン酸トリメチルを溶媒として、また助溶媒として15%以上、好ましくは30%以上使用することが提案されている(特開平4-184870号)。しかしながら、難燃性は向上しても電気伝導度が低下し、電解液溶媒としては好ましくない。そこで、鎖状炭酸エステルおよび環状炭酸エステルの混合物にリン酸トリメチル10%以下で含有させ、難燃性を低下させず、比較的高い電気伝導度を得ることができる電解液混合物が提案されるに至った(特開平8-22839号)。しかしながら、その電気伝導度の向上には限界がある。したがって、本発明は難燃性を低下させず、高い電気伝導度を得ることができる電解液混合物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、鋭意、研究を重ねた結果、環状リン酸エステルと鎖状リン酸エステルは単独では難燃性が高いだけで、電気伝導度が十分でないが、これらを適当な比率で混合すると、その難燃性を維持しつつ電気伝導度が飛躍的に向上することを見出した。即ち、本発明は、一般式[I]で表される環状リン酸エステルおよび一般式[II]で表される鎖状リン酸エステルとを重量比90/10~10/90で含有することを特徴とする非水電解液にある。

【数2】



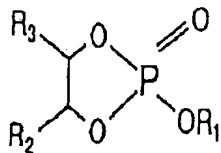
【II】

酸エステルを混合することにより、高い電気伝導度と難燃性を合わせ持つことができる。特に、上記重量比は75/25~25/75の範囲ではより高い電気伝導度を示すことができる。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、この発明を詳細に説明する。一般式[I]で表される環状リン酸エステルは

【数3】



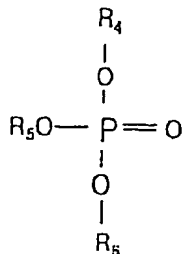
[ I ]

[式中のR<sub>1</sub>は炭素数1~4のアルキル基を示し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はそれぞれ同一または異なって水素またはメチル基を示す。]で表されるが、式中のR<sub>1</sub>は炭素数1~4のアルキル基、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル基等が挙げられるが、特に1~2のもの、メチルおよびエチルが望ましく、また、式中のR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は水素原子あるいはメチル基が望ましい。具体例として、エチレンメチルホスフェート、エチレンエチルホスフェート、メチルトリメチレンホスフェートなどを挙げるができる。

【0007】これらの環状リン酸エステルは、従来公知の方法[例えばR. Kluger J. Am. Chem. Soc. 107, 6009(1985)に準拠]により製造できる。

【0008】これらは難燃性のリン酸エステル化合物でありながら環状構造のため高誘電率を有するものであるが、これだけでは粘度が高いため高い電気伝導度は望めない。しかし、これに鎖状リン酸エステルを混合することにより、高い電気伝導度と難燃性を合わせ持つことができる電解質溶媒となる。

【0009】混合する鎖状リン酸エステルは一般式[II]【数4】



[ II ]

[式中、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は、それぞれ同一または異なって炭素数1~4のアルキル基を示す。]で表され、特に1~2のものが好ましく、例えばトリメチルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、メチルジエチルホスフェート、トリエチルホスフェートが挙げられる。

【0010】本発明の環状リン酸エステルは、単独または2種以上併用して用いることができる。さらに混合する鎖状リン酸エステルについても1種でも2種以上併用して用いることができる。また、本発明の目的を損なわない範囲で通常用いられている炭酸エステル系、エーテル系、ラクトン系等の電解質溶媒を添加することもできる。

【0011】上記環状リン酸エステルと鎖状リン酸エステルの電解液中における混合割合は90/10~10/90、好ましくは75/25~25/75、さらに好ましくは50/50%である。

【0012】また、溶質としては従来公知の例えば、LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

LiAlCl<sub>4</sub>等のいずれの電解質も使用でき、これらの1種または2種以上を併用してもよい。電解質を溶媒に溶かす濃度は通常、0.05~3mol/lで用いることができ、好ましくは0.1~2mol/lで用いることができる。

【0013】また、本発明の非水電解液が用いられる二次電池は、負極材料としては特に問わないが従来公知の材料、例えばリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料や金属リチウム、金属リチウム合金等が使用でき、正極材料としても特に問わなく従来公知のリチウムと遷移金属の複合酸化物やポリマー化合物等を用いることができる。また、本発明の非水電解液電池は、電解液として以上説明した非水電解液を含むものであり、その形状、形態等は円筒型、角型、コイン型、大型等いずれにも適合される。

【0014】

【実施例】以下に本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。また、実施例中「部」とあるのは、特に断らない限り、「重量部」を意味する。

実施例1~5

下記表1に示すエチレンメチルホスフェート/トリメチルホスフェート(重量比)混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1mol/l溶解し、電解液を調整した。厚さ0.04mmのマニラ紙を幅15mm、長さ320mmの短冊状にし、これを上記電解液中に1分間浸した。その後3分間垂直につり下げて過剰の電解液を除いた。このマニラ紙を25mm間隔で支持針を有するサンプル保持台に水平に固定して一端にライターで着火し、その燃焼長さを測定した。またインピーダンスメーターを用いて100kHzで電気伝導度を測定した。

実施例6

実施例3においてエチレンメチルホスフェートの代わりにエチレンエチルホスフェートを用いる(重量比=1/1)以外は実施例3と同様にして電解液を作成し、その燃焼長さおよび電気伝導度を測定した。

比較例1

実施例1においてエチレンメチルホスフェートを除き、トリメチルホスフェートのみを用いた以外は実施例1と同様にして電解液を作成し、その燃焼長さおよび電気伝導度を測定した。

比較例2

実施例1においてトリメチルホスフェートを除き、エチレンメチルホスフェートを用いた以外は実施例1と同様にして電解液を作成し、その燃焼長さおよび電気伝導度を測定した。

比較例3

実施例1にエチレンメチルホスフェート/トリメチルホスフェートの代わりにエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート=1/1(体積比)溶媒を用いた以外は実施

例1と同様にして電解液を作成し、その燃焼長さおよび電気伝導度を測定した。これらの結果を表1に示す。

【表1】

|      | 電解液種類  |         | 混合比率<br>[I]/[II] | 燃焼長<br>(cm) | 電気伝導度<br>(mS/cm) |
|------|--------|---------|------------------|-------------|------------------|
|      | 環状 [I] | 鎖状 [II] |                  |             |                  |
| 比較例1 | EMP    | TMP     | 100/0            | < 1         | 5.3              |
| 実施例1 | ・      | ・       | 90/10            | < 1         | 6.8              |
| 2    | ・      | ・       | 75/25            | < 1         | 8.9              |
| 3    | ・      | ・       | 50/50            | < 1         | 18               |
| 4    | ・      | ・       | 25/75            | < 1         | 11               |
| 5    | ・      | ・       | 10/90            | < 1         | 8.3              |
| 比較例2 | ・      | ・       | 0/100            | < 1         | 6.5              |
| 実施例6 | EEP    | TMP     | 50/50            | < 1         | 16               |
| 比較例3 | EC     | DMC     | 50/50            | 25          | 8.8              |

但し、EMPはエチレンメチルホスフェート、TMPはトリメチルホスフェート、EEPはエチレンエチルホスフェート、ECはエチレンカーボネイト、DMCはジメチルカーボネイトを示す。[I]は環状リン酸エステル、[II]は炭酸エステルを示す。

表1から明らかなように環状リン酸エステル [I] および鎖状リン酸エステル [II] を含有することにより高い電気伝導度と難燃性が両立され、その混合比率が75/25から50/50まで電気伝導度は増大し、その後環状リン酸エステル [I] の混合比率の減少とともに減少するが、25/75までは従来の方法では得られない優れた値を示す。

#### 製造例1

この電解液を用いて次のような電池を構成した。負極は関西熱化学株式会社製グラファイトNG-12を90部に対して結着剤としてポリフッ化ビニリデン10部を加

え、ジメチルホルムアミドを用いてペースト状にし、ステンレス網に塗布した後、 $1\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で圧着した。乾燥後適当な形に打抜き負極とした。他方、正極はLiCoO<sub>2</sub> 88部、アセチレンブラック6部、ポリフッ化ビニリデン6部からなる混合物を整形型にいれ、 $1\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で整形し、円板状の電極を作成した。このようにして得られた正極および負極と上記実施例1~6に示される電解液を用いてコイン電池を作成し、電池性能試験を行ったところ、内部抵抗も小さく充放電容量も大きくサイクル特性にも優れた電池を作成することができた。